

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-128832
(P2003-128832A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 9/36	C E Z	C 0 8 J 9/36	C E Z 3 K 0 0 7
	C E R		C E R 4 F 0 7 4
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	
3/00		3/00	
H 0 5 B 33/02		H 0 5 B 33/02	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-325367(P2001-325367)

(22) 出願日 平成13年10月23日 (2001.10.23)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年5月7日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集50巻第4号」に発表

(71) 出願人 000006792

理化学研究所
埼玉県和光市広沢2番1号

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 下村 政嗣

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内

(74) 代理人 100092635

弁理士 塩澤 寿夫 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己組織化有機薄膜を有する構造体

(57) 【要約】

【課題】 自己組織化有機薄膜の微細パターンの製造方法と、前記有機薄膜微細パターン内の特定の部位に位置する微粒子を含む構造体を提供すること。

【解決手段】 自己組織化によって形成された有機薄膜の微細パターンの細孔内に微粒子を規則的に配列配置させた構造体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 自己組織化によって形成された有機薄膜の微細パターン内の細孔内に微粒子を規則的に配列配置させた構造体。

【請求項2】 自己組織化によって形成された有機薄膜が、ポリマー溶液を高湿度気流下にて乾燥することによって製造された有機薄膜である、請求項1に記載の構造体。

【請求項3】 自己組織化によって形成された有機薄膜が、ポリマー溶液を面状または立体面状の基板あるいは基材に配置し、乾燥させることによって形成された面状の有機薄膜である、請求項1または2に記載の構造体。

【請求項4】 自己組織化によって形成された有機薄膜が、ポリマーの疎水性有機溶媒溶液を面状または立体面状の基板あるいは基材にキャストし、該有機溶媒を蒸散させると同時に該キャスト液表面で結露させ、該結露により生じた微小水滴を蒸発させることにより形成された有機薄膜である、請求項1から3の何れかに記載の構造体。

【請求項5】 自己組織化によって形成された有機薄膜が導電体あるいは絶縁体である、請求項1から4の何れかに記載の構造体。

【請求項6】 微粒子が、有機色素分子または発光性希土類金属を含む微粒子である、請求項1から5の何れかに記載の構造体。

【請求項7】 請求項1から6の何れかに記載の構造体を有するデバイス。

【請求項8】 (1) 有機薄膜を自己組織化によって形成する工程；及び(2) 工程(1)で形成された有機薄膜の微細パターン内の細孔内に微粒子を規則的に配列配置させる工程：を含む、請求項1から6の何れかに記載の構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自己組織化によって形成された有機薄膜から成る構造体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 現行のデバイス作製プロセスは、リソグラフィを中心としたマイクロ加工技術が中心であり、これらには、複雑な装置や多くの工程、多大なエネルギーが必要である。ナノからマイクロメートルサイズの秩序構造を作製する必要がある。ナノ～マイクロサイズの構造を作製するための手法としては、①従来のリソグラフィ技術を援用する方法、②微細な構造を自己会合(集合)的に形成する方法などが挙げられる。しかし、従来のリソグラフィ技術を援用する方法は、1/10ミクロン程度が限界であり、操作が煩雑であり、装置が高価であるという問題がある。従って、近年では、②微細な構造を自己会合(集合)的に形成する方法が注目されて

いる。

【0003】 面状デバイスは、電子ペーパー、ELディスプレイ、センサーなどの既存製品において使用されている。例えば、電子ペーパーにおいては、ツイステッド・ボール表示法(特開2001-202038号公報、<http://www.parc.xerox.com/dhl/projects/grycon>)が知られている。この方法では、二色ボールの回転不良(外部電場に応答した回転の物理的抑制、回転しすぎてから停止など)、隣接する二色ボール間に発生する隙間によるコントラストの損失などの問題がある。

【0004】 電気泳動表示法(Proc. IEEE 61, 832-836 (1999))は、帯電粒子が外部電場に沿ってクーロン力により泳動することを利用した方法である。この方法では、粒子の分散性と画像の保持に必要な凝集性のバランス不良の問題がある。また、ディスプレイの立てかけ耐性の低さの問題もある。また、マイクロカプセル化(特開昭64-86116号公報、<http://www.eink.com>)による改良も提唱されている。

【0005】 上記した方法の共通の欠点としては、帯電粒子の泳動速度に明確な閾値特性がないためにマトリクス表示セルを作製して単純マトリクス駆動を行うとクロストーク現象が生じることが挙げられ、また、耐熱性の低いプラスチック基板上にTFTを形成してアクティブマトリクス駆動を行うことは困難である。

【0006】 ELディスプレイにおいては、有機物を用いた電界発光素子が注目を集めている。高分子系有機EL素子の特徴としては、生産性の高いウェットプロセスにて膜を作製できることが挙げられる。また欠点としては、繰り返し使用した場合に安定性に欠けることが挙げられる。この原因の一つは、有機化合物試料が含む未反応物、中間生成物、無機塩類などの不純物が存在することである。ガス中蒸発法により精製した微粒子化については、特開平7-282977号公報に記載されている。分散型ELパネルや白色バックライトパネル(特開平11-219791号公報、特開平10-245548号公報)においては、微粒子の凝集による欠陥、ピンホールの形成、製品間のばらつきなどの問題が存在することが知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、自己組織化有機薄膜の微細パターンの製造方法と、前記有機薄膜微細パターン内の特定の部位に位置する微粒子を含む構造体を提供することを解決すべき課題とした。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、基板あるいは基材上に自己組織化によって作製したハニカムフィルム上に微粒子分散液を直接滴下および乾燥することによって、ハニカム孔中に微粒子を固定化できることを見出した。本発明はこの知見に基づいて完成したものである。

【0009】本発明は、ナノメートル・ナノスケールのデバイス、すなわちナノデバイスを製造する新規の方法を含む。このようなデバイスを製造するため、本発明はある種の分子が自己組織化する性質を利用するものである。

【0010】即ち、本発明によれば、自己組織化によって形成された有機薄膜の微細パターンの細孔内に微粒子を規則的に配列配置させた構造体が提供される。好ましくは、自己組織化によって形成された有機薄膜は、ポリマー溶液を高湿度気流下にて乾燥することによって製造された有機薄膜である。さらに好ましくは、自己組織化によって形成された有機薄膜は、ポリマー溶液を面状または立体面状の基板あるいは基材に配置し、乾燥させることによって形成された面状の有機薄膜である。

【0011】さらに好ましくは、自己組織化によって形成された有機薄膜は、ポリマーの疎水性有機溶媒溶液を面状または立体面状の基板あるいは基材にキャストし、該有機溶媒を蒸散させると同時に該キャスト液表面で結露させ、該結露により生じた微小水滴を蒸発させることにより形成された有機薄膜である。好ましくは、自己組織化によって形成された有機薄膜は導電体あるいは絶縁体である。好ましくは、微粒子は、有機色素分子または発光性希土類金属を含む微粒子である。

【0012】本発明の別の側面によれば、上記した本発明の構造体を有するデバイスが提供される。本発明のさらに別の側面によれば、(1)有機薄膜を自己組織化によって形成する工程；及び(2)工程(1)で形成された有機薄膜の微細パターンの細孔内に微粒子を規則的に配列配置させる工程：を含む、本発明の構造体の製造方法が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

(A) 自己組織化有機薄膜（ハニカム構造を有する有機薄膜）の製造方法

本発明で用いる有機薄膜の種類は特に限定されない。例えば、生分解性かつ両親媒性を有する単独のポリマー又は生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーとから成るポリマー混合物の疎水性有機溶媒溶液を基板あるいは基材上にキャストし、該有機溶媒を蒸散させると同時に該キャスト液表面で結露させ、該結露により生じた微小水滴を蒸発させることにより、ハニカム構造体を有する有機薄膜を調製することができる。

【0014】本発明で用いることができるポリマーとしては、ポリ乳酸、ポリヒドロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペートなどの生分解性脂肪族ポリエステル、並びにポリブチレンカーボネート、ポリエチレンカーボネート等の脂肪族ポリカーボネート等が、有機溶媒への溶解性の観点から好ましい。中でも、ポリ乳酸、ポリカプロラクトンが

入手の容易さ、価格等の観点から望ましい。

【0015】本発明で用いることができる両親媒性ポリマーとしては、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールブロック共重合体、アクリルアミドポリマーを主鎖骨格とし、疎水性側鎖としてドデシル基と親水性側鎖としてラクトース基或いはカルボキシル基を併せ持つ両親媒性ポリマー、或いはヘパリンやデキストラン硫酸、核酸（DNAやRNA）などのアニオン性高分子と長鎖アルキルアンモニウム塩とのイオンコンプレックス、ゼラチン、コラーゲン、アルブミン等の水溶性タンパク質を親水性基とした両親媒性ポリマー等を利用することが望ましい。

【0016】また、生分解性かつ両親媒性を有する単独のポリマーとしては、例えば、ポリ乳酸－ポリエチレングリコールブロック共重合体、ポリε－カプロラクトン－ポリエチレングリコールブロック共重合体、ポリリンゴ酸－ポリリンゴ酸アルキルエステルブロック共重合体などが挙げられる。

【0017】本発明で用いるハニカム構造を有する有機薄膜を作成するに当たっては、ポリマー溶液上に微小な水滴粒子を形成させることが必要であることから、使用する有機溶媒としては非水溶性（疎水性）であることが必要である。疎水性有機溶媒の例としてはクロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン系有機溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルイソブチルケトンなどの非水溶性ケトン類、二硫化炭素などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で使用しても、又、これらの溶媒を組み合わせた混合溶媒として使用してもよい。疎水性有機溶媒に溶解する生分解性ポリマーと両親媒性ポリマーの両者の合計のポリマー濃度は、好ましくは0.01から10重量％であり、より好ましくは0.05から5重量％である。ポリマー濃度が0.01重量％より低いと得られるフィルムの力学強度が不足し望ましくない。また、ポリマー濃度が10重量％以上ではポリマー濃度が高くなりすぎ、十分なハニカム構造が得られない。

【0018】本発明において該ポリマー有機溶媒溶液を基板あるいは基材上にキャストしハニカム構造体を調製する。基板としてはガラス、金属、シリコンウェハー等の無機材料、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエーテルケトン等の耐有機溶剤性に優れた高分子からなる有機材料、また基材としては水、流動パラフィン、液状ポリエーテル等の液体が使用できる。中でも、基材に水を使用した場合、該ハニカム構造体の特徴である自立性を生かすことで、該構造体を単独で容易に基材から取り出すことができ、好適である。

【0019】本発明で、ハニカム構造が形成される機構は次のように考えられる。疎水性有機溶媒が蒸発するとき、潜熱を奪う為に、キャストフィルム表面の温度が下

がり、微小な水の液滴がポリマー溶液表面に凝集、付着する。ポリマー溶液中の親水性部分の働きによって水と疎水性有機溶媒の間の表面張力が減少し、このため、水微粒子が凝集して1つの塊になろうとするに際し、安定化される。溶媒が蒸発していくに伴い、ヘキサゴナルの形をした液滴が最密充填した形で並んでいき、最後に、水が飛び、ポリマーが規則正しくハニカム状に並んだ形として残る。

【0020】従って、該フィルムを調製する環境としては、(1) 疎水性有機溶媒溶液を基板あるいは基材上にキャストし、高湿度空気を吹き付けることで該有機溶媒を蒸散させると同時に該キャスト液表面で結露させ、該結露により生じた微小水滴を蒸発させる方法；並びに

(2) 疎水性有機溶媒溶液を、相対湿度50～95%の大気下で基板あるいは基材上にキャストし、該有機溶媒を蒸散させると同時に該キャスト液表面で結露させ、該結露により生じた微小水滴を蒸発させる方法；などが好ましい。

【0021】このようにしてできるハニカム構造体のひとつひとつ(個々)の大きさは、特に限定されないが、好ましくは1nmから100 μ mであり、より好ましくは0.1から100 μ mであり、さらに好ましくは0.1から10 μ mである。

【0022】(B) 機能性微粒子の種類(組成、色、粒子径、電気的・磁気的性質)

本発明で用いることができる機能性微粒子は有機微粒子でも無機微粒子でもよく、それらの具体例としては以下のものが挙げられる。

(1) 粒径サイズの分散性が小さい(単分散性)微粒子、およびハニカム構造を有する有機薄膜との屈折率差が大きい微粒子。これは、フォトニック結晶の作製とその応用(レーザー、光導波路など)に有用である。

(2) 光励起・通電等の外部刺激によって高輝度発光する微粒子。これは、薄型ディスプレイ等の発光材料へ応用することができる。本発明で用いる微粒子は、有機色素分子または発光性希土類金属を含む微粒子でもよい。有機色素分子としては、各種の有機顔料や有機染料が挙げられ、発光性希土類金属としては、赤(Eu^{3+})、橙(Sm^{3+})、緑(Tb^{3+})、黄(Dy^{3+})、青(Tm^{3+})またこれらの組み合わせなどが挙げられる。

【0023】また、公知の発光材料を応用することもできる。公知の発光材料または発光補助材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシニ、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルア

ントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレネン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0024】微粒子の形成方法に関しては特に制限はないが、真空蒸着、スパッタリング等の物理的手法、微粒子を必要に応じて樹脂とともに分散した塗液を塗布する塗布法、LB膜法、プラズマ重合法等の化学的手法により形成される。あるいは、用いる発光材料に対して反応性の高い化学成分と共有結合的に結合させ、微粒子を形成するという方法も挙げられる(Chen, M.-Q.; Serizawa, T.; Kishida, A.; Akashi, M. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1999, 37, 2155-2166)。

【0025】(3) それ自体磁性を有している、もしくは光照射・磁場等の外部刺激によって磁性を発現・制御または保持できる微粒子。これは、記録・メモリ材料へ応用することができる。また、微粒子として、着色ボールやマイクロカプセルなどを用いることによりペーパライクディスプレイへ応用することができる。着色ボールの具体例としては以下のものが挙げられる。

【0026】着色ボールとしては、絶縁性が良好なポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等の合成樹脂が用いられるが、他に酸化チタン、酸化亜鉛あるいは酸化アルミニウム等の白色材料にフッ化マグネシウム、アルミニウム共蒸着層あるいは炭化チタン層などの有色材料を半球コートしたもの、あるいはその逆のもの、またはガラスなどの透明材料ボールの半球部に有色材料及び白色材料を積層したものなど、半球それぞれが帯電性及び表示色が異なるボールを使用することもできる。

【0027】前記着色ボールの粒径は小さいほど画像表示の分解能が高いが、逆に小さすぎると製造が困難であったり、表示色の濃度が不十分になるので10～200 μ m程度のものが好適に使用される。前記着色ボール表面上に着色層を被覆することにより、反射光の色、反射強度等の光学的特性の異なる2つの表面を作り出している。また、着色層としては、絶縁性液体中で安定で、機械的強度が強く、ボール表面への固着性の良い材料であることが好ましい。さらに、着色層の色は、白色および黒色に限られることなく、イエロー、マゼンタ、シアン等でもよい。

【0028】(4) 光電変換能(光起電力)を有する微粒子。

(5) タンパク質・糖・DNAなどの生体材料やウイルス等と選択的に結合し、化学反応できる微粒子。具体的には、タンパク質固定化用に用いられるポリスチレン、あるいはポリスチレンに架橋剤としてジビニルベンゼンが加えられているもの、あるいはビニルトルエンやブタジエンが共重合されているものなどが挙げられる。その

他、HEMA（メタクリル酸2-ヒドロキシエチル）、ポリアクリルアミド微粒子、ポリメタクリル酸グリシジル系微粒子、ポリアクロレイン微粒子、ゼラチン微粒子、無機微粒子（フェライト微粒子、二酸化クロム微粒子）、金属微粒子（金あるいは銀のコロイド微粒子）、あるいはDDSに用いられるミクロスフェア（アルブミン、フィブリノーゲン、ゼラチン、でんぷん、ポリラクチド、ポリグリコシド、デキストラン、ポリアンヒドライドといった生体分解性を有するもの）などを使用することもできる。

【0029】(6) 温度・湿度・気体濃度等の外部環境に対して抵抗率などの応用性を示す微粒子。

(7) 特定の波長の光に対して応答する微粒子。

(8) 二酸化チタンの光触媒能に代表されるような、触媒能を有する微粒子。

(9) 特定の官能基や構造を持つ分子と結合して選択的に化学反応を行うか、もしくは化学反応の場となりうる微粒子。

【0030】なお、上記したような微粒子を構成する材料の種類は、無機材料（金属・合金・半導体等）、有機材料、及び無機有機複合材料等の何れでもよく、一切の制限を受けない。また、本発明で用いる機能性微粒子は、上記に示す機能を重複して有していてもよい。

【0031】(C) 自己組織化有機薄膜への機能性微粒子のパターンニング方法とその構造（自己組織化膜・微粒子複合フィルム）

本発明において、自己組織化有機薄膜への機能性微粒子のパターンニングの方法は特に限定されるものではないが、具体的には、以下の二種類の方法を用いて行うことができる。

【0032】(1) キャスト法による微粒子パターンニング

自己組織化有機薄膜は、予め洗浄したカバーガラス上にキャストして、作製する。使用する微粒子に関しては種類、大きさに関しては特に制限はない。微粒子の水分散液を自己組織化有機薄膜の表面に滴下、室温にて溶媒を蒸発させることにより得ることができる。微粒子の水分散液の濃度は特に限定されず、適宜設定することができる。一般的には1～10（w/v）%程度であることが好ましい。

【0033】得られたパターン構造のSEM写真例の一例を実施例の図5に示す。実施例の「化2」に示した構造の絶縁性高分子からなる六方格子パターンが観察され、その格子中には微粒子（この場合シリカ粒子日産化学、粒径100nm）が充填された構造が観察された。

【0034】(2) ディップコーティングを利用した微粒子パターンニング

自己組織化有機薄膜の作製に用いるガラス基板は、洗浄後、カチオン性基を有するシランカップリング剤または疎水性基を有するシランカップリング剤にて表面修飾を

行う。形成した自己組織化有機薄膜をガラス基板に移しとって室温にて乾燥する。次に得られたフィルムを微粒子の水分散液に実施例の図7にて示したようにディッピングする。ディッピングに要する時間、微粒子分散液の濃度、ディッピング時における外部からの影響としての超音波照射等、様々な条件を適宜調整することにより、ハニカム構造細孔内における微粒子の最適パターンニングを行うことができる。

【0035】即ち、ディップコーティングに要する時間を増やし、さらに微粒子水分散液の濃度を上げてゆくことにより、自己組織化有機薄膜の細孔内に、その格子中に微粒子が充填された構造が観察された。超音波照射条件下、調製した場合に、より充填度のよい微粒子パターンを形成することができる。より大きな粒径を有する450nmのシリカ粒子においても、超音波照射を行なうことにより微粒子を充填することが可能となる（実施例11）。

【0036】表面電荷をコントロールすることにより微粒子のパターンニング調整が可能である。例えば、アニオン性の表面電荷を持つシリカ粒子が剥き出しになった六方格子状のカチオン性ガラス基板に吸着しやすくなっている。一方、アニオン性の表面電荷を持つガラス基板や疎水性表面のガラス基板を用いた場合には吸着が抑制される。さらにカチオン性基板を用いることにより絶縁性高分子が全体として弱いアニオン性を有しているため、ディップコートを行う際ポリマーフィルムの基板への吸着が強く、水中で安定である利点もある。

【0037】(D) 自己組織化有機薄膜・機能性微粒子複合フィルムに含まれる機能性微粒子の機能発現

上記した方法により作成される、自己組織化によって形成された有機薄膜の微細パターンの細孔内に微粒子を規則的に配列配置させた構造体の用途は特に限定されないが、例えば、①e-paperのような大面積・フレキシブル表示デバイス、②ELパネルなどの面発光体、表示デバイス、③フォトニック結晶や光導波路、④光エネルギー変換素子、及び⑤DNAチップなどのセンサーデバイスなどに応用することができる。

【0038】表示デバイス

近年、電界を印加すると発光する有機高分子材料や半導体特性を有する有機高分子材料の研究開発が進み、特に薄型ディスプレイの研究開発は注目を集めている。薄型ディスプレイの作製には、赤、青、緑に対応した発光材料の画素（画像を構成する最小単位）を基板上に形成する必要がある。各画素に電界を印加することで、画像を構成する有機高分子は発光する。このようなディスプレイを作製するためには、基板上に微細な画素を正確かつ大量に配列させる必要がある。本発明による自己組織化有機薄膜を有する構造体は、上記したようなディスプレイにも応用可能である。

【0039】フォトニック結晶

フォトニック結晶とは、屈折率に光の波長と同程度の周期性がある光学材料である。光は屈折率の変化する部分で散乱されるので、フォトニック結晶は光の波長と同程度の周期で散乱体が並んだ構造物である。フォトニック結晶中を進もうとする光は、規則的に並んだ散乱体による散乱光により強められる場合もあれば、打ち消される場合もある。その結果、フォトニック結晶中に存在できる光の周波数や波長は限られることになる。この周波数と波長の関係を表したものをフォトニック・バンドと称する。フォトニック結晶を使用することにより、光を自由に制御できることが期待され、半導体発光デバイス、光フィルタ、光分波器、微小光回路などへの応用が可能である。

【0040】バイオチップ

μm サイズの高分子粒子を集積したデバイスの例としては、バイオチップやバイオセンサが挙げられる。例えば、特定の生体分子を選択的に認識し、高感度に検出するのに抗原抗体反応が利用されている。本発明の構造体を利用したバイオチップの一例を以下に説明する。まず、本発明の構造体上に集積した高分子微粒子の表面に抗原分子を固定する。一方、抗体分子は金粒子の表面に固定しておく。金粒子は高分子微粒子に近づくと抗原抗体結合が生じ、金粒子は高分子粒子に固定化される。その結果、金粒子が高分子粒子の表面を被覆し、電極間に集積することになる。金粒子の高分子粒子表面への付着の有無は、電極間に集積している高分子粒子集積パターンの電気抵抗の違いにより検出することができる。この方法は、DNAやタンパク質など他のケースにも応用が可能である。以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。

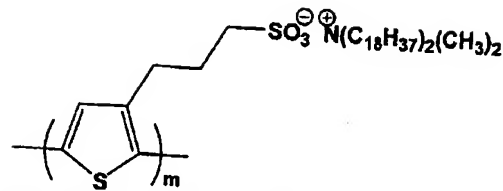
【0041】

【実施例】実施例1：ポリチオフェンによるハニカムフィルム作製

ポリ(ω -(3-チエニル)プロパンスルホン酸)(昭和電工社製)と塩化ジメチルジオクタデシルアンモニウムを反応させ、相当するポリイオン錯体(化学構造は以下に記載)を調製した。これをクロロホルムに溶解し、ポリイオン錯体溶液(1g/L~10g/L)を調製した。この溶液を76×26mmのスライドガラス上に展開し、高湿度空気を吹き付けると同時にクロロホルム溶媒を蒸発させた。溶媒蒸発後、フィルム上の水分も蒸発させることにより、ハニカムフィルムを得た。

【0042】

【化1】



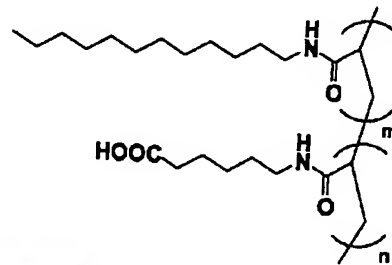
ポリチオフェンを含むポリイオン錯体の構造式

【0043】実施例2：絶縁性高分子によるハニカムフィルム作製

両親媒性高分子Cap(化学構造は以下に記載)のベンゼン溶液(1g/L)を調製した。直径5cmのビーカーにMilli-Q水を張り、この水面上にポリマー溶液20 μL を一樣に展開し、溶媒の蒸発を確認した。同じポリマー溶液を80 μL をビーカーにキャストし、高湿度空気を吹き付けると同時にベンゼン溶媒を蒸発させ、ハニカムフィルム(直径:2cm)を得た。水面上に浮いているハニカムフィルムをスライドガラスに移しとり、光学顕微鏡で観察したところ、細孔の配列構造を確認できた。

【0044】

【化2】



両親媒性高分子Capの構造式 ($m/n=10\sim4$)

【0045】実施例3：希土類金属を内包する微粒子の合成

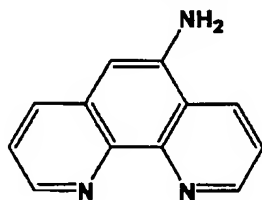
実施例3の概要は以下の通りである。まず、高発光の希土類錯体モノマーを合成する。次に分散重合によってポリスチレン微粒子を合成する例を示す。その際、希土類錯体モノマーはポリスチレン主鎖に結合させる。本微粒子合成法は、既報の"Core-Corona Polymeric Nanosphere"作成法(Chen, M.-Q.; Serizawa, T.; Kishida, A.; Akashi, M. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1999, 37, 2155-2166)に基づく。

【0046】(1)希土類金属への配位能を有する配位子モノマーの合成

5-アミノ-1,10-フェナントロリン2.114g(化学構造は以下に記載、10.83mmol)および脱水トリエチルアミン15.0mL(水酸化カルシウムより窒素気流下蒸留したもの)を乾燥窒素雰囲気下脱水ジクロロメタン600mL(水酸化カルシウムより窒素気流下蒸留したもの)に溶かした。この溶液へ塩化アクリロイル1.060mL(アクロス社製市販品、13.05mmol)を5分かけて滴下して加え、乾燥窒素雰囲気下室温で14時間攪拌した。溶媒を減圧留去

後、残渣を塩基性アルミナ（メルク社製酸化アルミニウム90中性（活性度I）に重量比2.6%の濃アンモニア水を吸着させたもの）カラムクロマトグラフィーにかけ、ジクロロメタン-エタノール混合溶媒（体積比50対1）で溶出して精製した。原料5-アミノ-1,10-フェナントロリンおよび副生成物を完全に除いたことをシリカゲル薄層クロマトグラフィー（メルク社製市販品、体積比58対40対2のジクロロメタン-エタノール-濃アンモニア水混合溶媒で展開）で確認した後に、エタノールから再結晶することで白色固体を1.435g得た（5.758mmol、収率53%）。これを配位子モノマー（化学構造は以下に記載）とした。

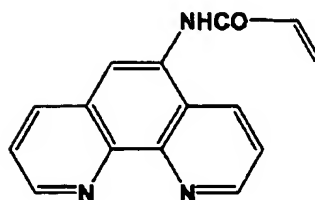
【0047】¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 5.88 (d, J=11Hz,



1H), 6.46 (dd, J=16 and 11 Hz, 1H), 6.57 (dd, J=16 and 2 Hz, 1H), 7.59 (dd, J=8 and 3 Hz, 1H), 7.61 (d, J=8 and 3 Hz, 1H), 8.05 (s, 1H), 8.18 (dd, J=8 and 2 Hz, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.32 (dd, J=8 and 2 Hz, 1H), 9.11 (dd, J=3 and 2 Hz, 1H), 9.15 (dd, J=3 and 2 Hz, 1H). mp 199-202°C (dec). IR (neat) 3203, 1687, 1677, 1623, 1542, 1505, 1477, 1455, 1424, 1406, 1322, 1218, 1194, 973, 876 cm⁻¹. Found C: 71.95; H: 4.47; N: 16.52%. Calcd for C₁₅H₁₁N₃O(H₂O)_{0.10} C: 71.76; H: 4.50; N: 16.74%.

【0048】

【化3】



5-アミノ-1,10-フェナントロリン、配位子モノマーの化学構造
(左: 5-アミノ-1,10-フェナントロリン、右: 配位子モノマー)

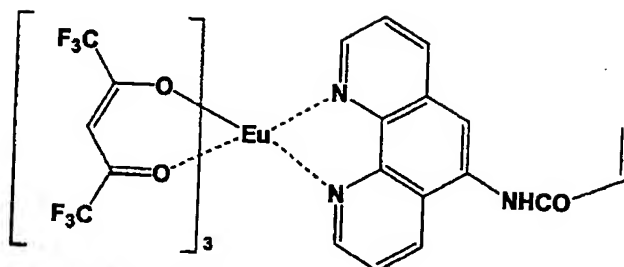
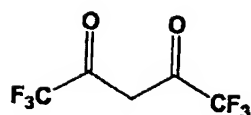
【0049】(2) モノマーが配位した非水溶性ユウロピウム錯体（化学構造は以下に記載）の合成
1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロペンタン-2,4-ジオン0.287 mL（化学構造は以下に記載、東京化成製市販品、2.06 mmol）をメタノール1 mLに溶かした。この溶液に、塩化ユウロピウム六水和物249.4 mg（関東化学製市販品、680.7 μmol）をMilli-Q水0.20 mLに溶かした溶液をピペットで加えた。塩化ユウロピウム水溶液調製に用いたサンプル瓶およびピペットをMilli-Q水計0.60 mLでリンスしてこれも加えた。10分後、濃アンモニア水0.20 mL、メタノールを1 mL加え、室温で4時間撹拌した。溶媒を減圧留去後、残渣にメタノール4 mL、Milli-Q水2 mLに溶かした。この溶液に、配位子モノマー101.6 mg（407.6 μmol）をメタノール2 mLに溶かした溶液を加えると白色沈殿を生じた。1時間後メタノールを大部分減圧留去した。析出した非水溶性白色固体をろ取し、Milli-Q水で洗った。乾燥後、エタノール-Milli-Q水より再沈殿を行って生

成し、淡黄色固体を314.9 mg得た（290.2 μmol、収率71%）。これをモノマーが配位した非水溶性ユウロピウム錯体（化学構造は以下に記載）とした。

【0050】¹H NMR (270 MHz, DMSO-d₆) δ 5.88 (d, J=10 Hz, 1H), 6.37 (d, J=17 Hz, 1H), 6.72 (dd, J=17 and 10 Hz, 1H), 7.76 (s-like, 1H), 7.84 (s-like, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.46 (s-like, 1H), 8.61 (s-like, 1H), 9.05 (s-like, 1H), 9.14 (s-like, 1H), 10.37 (s, 1H). mp 210°C (dec). IR (neat) 1697, 1656, 1552, 1524, 1503, 1254, 1207, 1145 cm⁻¹. FABMS (NBA) m/z 1065 (7), 1063 (5), 1024 (4), 1022 (4), 858 (5), 856 (5), 816 (100), 814 (88), 775 (11), 773 (10), 609 (26), 607 (24), 250 (20). Found C: 33.13; H: 1.74; N: 4.68%. Calcd for Eu(C₅H₄O₂F₆)₃(C₁₅H₁₁N₃O)(NH₃)_{0.5}(H₂O)₃ C: 33.21; H: 2.00; N: 4.51%.

【0051】

【化4】



上: 1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロペンタン-2,4-ジオン
下: 非水溶性ユウロビウム錯体の化学構造

【0052】上: 1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロペンタン-2,4-ジオン

下: 非水溶性ユウロビウム錯体の化学構造

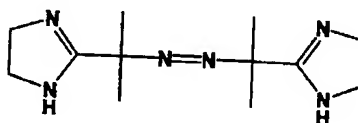
【0053】(3) ユウロビウム錯体モノマーを共重合させたポリスチレン微粒子の合成

スチレン0.580mL (減圧蒸留により予め精製、5.06mmol)、非水溶性ユウロビウム錯体153.4mg (141.4μmol)、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリル酸エステル57.6mg (化学構造は以下に記載、アルドリッチ社製市販品、 $M_n=1100$ 、52.4μmol)、VA-061 (化学構造は以下に記載、和光純薬工業化成品、51.5μmol) をメタノール8.0mLに溶かした。この溶液にMilli-Q水2.0mLを加え、混合した。この含水溶液を清浄な肉厚ガラスアンプル (パイレックス(登録商標)製、内径25mm、長さ50mm) に移し変え、凍結脱気法で脱気し、封管した。このアンプルを60°Cインキュベータ中、回転式振とう器 (200rpm) で69.5時間振とうした。アンプルを開

封して中の反応混合物をセロファンチューブ (和光純薬工業市販品) に移し、メタノール-Milli-Q水混合溶媒 (1対1、体積比) で2日、次いでMilli-Q水で3.5日透析した。セロファンチューブ中の懸濁液を高速遠心分離機 (10000rpm、60分) にかけて、デカンテーションして大部分の液層を除いた。沈殿物にMilli-Q水を加えて再度同様に遠心分離とデカンテーションを行うことで、含ユウロビウムポリスチレン微粒子の水分散液を得た。この分散液を適切な濃度に希釈してカバーガラスに滴下後自然乾燥し、走査電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、粒径範囲100-800nmの微粒子が確認できた (図3)。また蛍光顕微鏡による観察および蛍光スペクトルより、ユウロビウム由来の半値幅の狭い強い赤色発光 (最も強い発行バンドのピークトップは614nm、半値幅10nm) が確認できた (図4)。

【0054】

【化5】



左: ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリル酸エステル
右: VA-061 の化学構造

【0055】左: ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリル酸エステル

右: VA-061の化学構造

【0056】実施例4: ハニカムフィルム細孔内への微粒子の規則的配置

(実施例4の1) 実施例2と同様の手法を用いてマイカ基板上にハニカムフィルムを作製した。溶媒蒸発後、水面上に形成された膜を予め洗浄したカバーガラスに水平付着法により移し取り、室温にてフィルムを乾燥した。調製したフィルムにシリカ粒子 (日産化学、粒径100nm) 分散液 (4.1(w/v)%) を1μL滴下し、室温にて溶媒を蒸発させた。得られたフィルムに関して走査電子顕微鏡

(SEM) による観察を行った。得られたフィルムのSEM写真を図5に示す。両親媒性ポリマーからなる六方状格子パターンが観察され、その格子中にはシリカ粒子が観察された。これらのシリカ粒子は格子中において密にパッキングしていた。この方法により、ポリマーの二次元ハニカムパターンへの微粒子を規則的な導入が可能であることが明らかとなった。この方法では、微粒子分散液を滴下し微粒子の導入ができる。

【0057】(実施例4の2) 実施例2と同様の手法を用いて、洗浄後、カチオン性基を有するシランカップリング剤であるaminopropyltriethoxysilaneまたは疎水性基を有するシランカップリング剤であるmethyltriethox

ysilaneにて表面修飾を行ったカバーガラス上(図6)にハニカムフィルムを移しとった。得られたフィルムをシリカ粒子(日産化学、粒径100nm、4.1(w/v))に図7にて示したようにディッピングした。ディッピングに要する時間、微粒子分散液の濃度、そして基板の化学的特性を様々に変化して調製した。得られたフィルムの表面形状をSEMにより観察した。

【0058】図8に得られたフィルムのSEM写真を示した。ディップコーティングに要する時間を増やしてゆくに伴い、自己組織化有機薄膜の細孔内において微粒子が充填された(図8(b))。

【0059】微粒子分散液の濃度や、ディッピングの時間を変化させることにより、微粒子の吸着状態を制御することができる(図8(a), 図9(a), (b))。さらにディッピングしながら、超音波を照射することにより、微粒子が自己組織化有機薄膜の細孔内でさらに密にパッキングする(図10)。大きな粒径を有する(450 nm)シリカ粒子においても超音波処理を行なうことにより、微粒子を充填する(図11)。さらに他の種類の粒子、例えばポリスチレン粒子によっても同様な構造体が形成される。ディップコーティングと基板表面の化学修飾により、自己組織化有機薄膜の細孔内に微粒子を配列させた。

【0060】(実施例4の3) 実施例2と同様の手法を用いてハニカムフィルムを作製した。ハニカムフィルムの表面がぬれている状態で、ポリスチレン微粒子のMilli-Q水分散液(微粒子濃度0.30%(重量比)、微粒子径500nm)を3.00μL滴下し、自然乾燥した。微粒子懸濁液を滴下した部位を光学顕微鏡で観察したところ、細孔内で微粒子がヘキサゴナル配列もしくはスクエア配列で充填されていた(図12)。

【0061】実施例5: ハニカム・微粒子複合フィルムの発光

実施例2と同様の手法を用いてハニカムフィルムを作製した。このフィルムの表面がまだ濡れている状態で、有機蛍光色素を導入したポリスチレン微粒子のMilli-Q水分散液(微粒子濃度0.30%(重量比)、微粒子径500nm)を3.00μL滴下し、自然乾燥した。蛍光顕微鏡による観察より、蛍光性ポリスチレン微粒子由来の発光を確認した(図13)。

【0062】

【発明の効果】本発明により、自己組織化有機薄膜の微細パターンの製造方法と、前記有機薄膜微細パターン内の特定の部位に位置する微粒子を含む製造品を提供することが可能になった。本発明の技術は、①e-paperのような大面積・フレキシブル表示デバイス、②ELパネルなどの面発光体、表示デバイス、③フォトニック結晶や光導波路、④光エネルギー変換素子、及び⑤DNAチップなどのセンサーデバイスなどに応用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、ポリイオン錯体によるハニカム構造体を光学顕微鏡で見た図である。スケールバーは20μmである。

【図2】図2は、両親媒性ポリマーCapによるハニカム構造体を光学顕微鏡で見た図である。a) 20倍 b) 100倍 スケールバーは10μmである。

【図3】図3は、ユウロピウムを含むポリスチレン微粒子の走査電子顕微鏡(SEM)像である。左下の白抜きのスケールは500nmである。

【図4】図4は、ユウロピウムを含むポリスチレン微粒子の蛍光顕微鏡像(上の図)および同微粒子の蛍光スペクトル(下の図)である。赤実線は、励起波長370nmでのスライドガラス基板上的蛍光スペクトルを示す。青破線はユウロピウム錯体モノマーのベンゼン溶液での蛍光スペクトル(励起波長370nm)を示す。

【図5】図5は、シリカ微粒子を両親媒性ポリマーCapによるハニカム構造体の空孔部に充填したフィルム表面のSEM写真である。

【図6】図6は(左)カチオン性基を有するシランカップリング剤であるアミノプロピルエトキシシラン、または(右)疎水性基を有するシランカップリング剤であるメチルエトキシシランによって表面修飾を施したガラス基板(カバーガラス)の模式図である。

【図7】図7はディップコーティングの模式図である。

【図8】図8はCapポリマーによるハニカムフィルムにシリカ微粒子(粒径100nm、0.41%(w/v))をディップコーティングしたフィルムのSEM像である。微粒子分散液への浸漬時間は、(a)150秒 (b)450秒である。

【図9】図9はCapポリマーによるハニカムフィルムにシリカ微粒子(粒径100nm)を異なる濃度の微粒子分散液でディップコーティングしたフィルムのSEM像である。微粒子分散液への浸漬時間は450秒。微粒子分散液の濃度は、(a)0.41%(w/v)、(b)0.041%(w/v)である。

【図10】図10はCapポリマーによるハニカムフィルムにシリカ微粒子(粒径100nm、0.41%(w/v))を超音波照射と同時にディップコーティングしたフィルムのSEM像である。浸漬時間は、450秒である。

【図11】図11はCapポリマーによるハニカムフィルムにシリカ微粒子(粒径450nm、0.41%(w/v))を超音波照射と同時にディップコーティングしたフィルムのSEM像である。浸漬時間は、450秒である。

【図12】図12は、Cap ポリマーによるハニカムフィルムの空孔部に配列しているポリスチレン微粒子の光学顕微鏡像である。青で囲んだ領域はヘキサゴナルパッキングを示し、赤で囲んだ領域はスクエアパッキングを示す。

【図13】図13は、Capポリマーによるハニカムフィルムの空孔部に配列しているポリスチレン微粒子(粒径: 500nm)の蛍光顕微鏡像である。ポリスチレン微粒子は3種類もちい、それぞれ青色・緑色・赤色に発光す

る有機蛍光色素が含まれている。(WU励起法、励起光フ
ィルター: BP330-385nm; 蛍光フィルター: BP460-490nm

(青)、BP520-550nm (緑)、IF (赤))。

【図1】

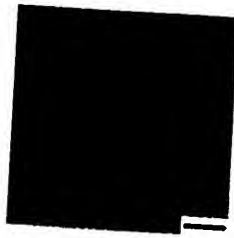


図1 ポリイオン錯体によるハニカム構造 スケールバーは20 μ m

【図2】

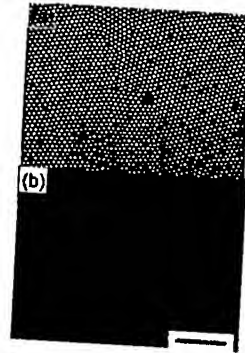


図2 ハニカム構造体の光学顕微鏡写真
a) 20倍 b) 100倍 スケールバーは10 μ m

【図3】



図3 ユクロビウムを含むポリスチレン微粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 像
左下の白抜きのスケールは500 nm。

【図4】

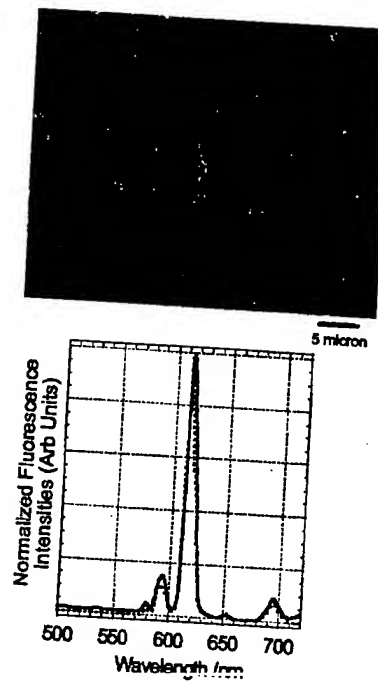


図4 (上) ユクロビウムを含むポリスチレン微粒子のWU励起による蛍光顕微鏡像および(下) 同微粒子の蛍光スペクトル(添実線、励起波長370 nm, スライドガラス基板上)。青破線はユクロビウム錯体モノマーのベンゼン溶液中での蛍光スペクトル(励起波長370 nm)。

【図6】

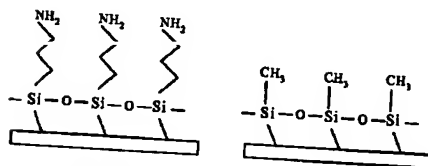


図6 左: カチオン性基を有するシランカップリング剤であるアミノプロピルエトキシシラン 右: 疎水性基を有するシランカップリング剤であるメチルエトキシシランによって表面修飾を施したカバーガラスの模式図

【図5】

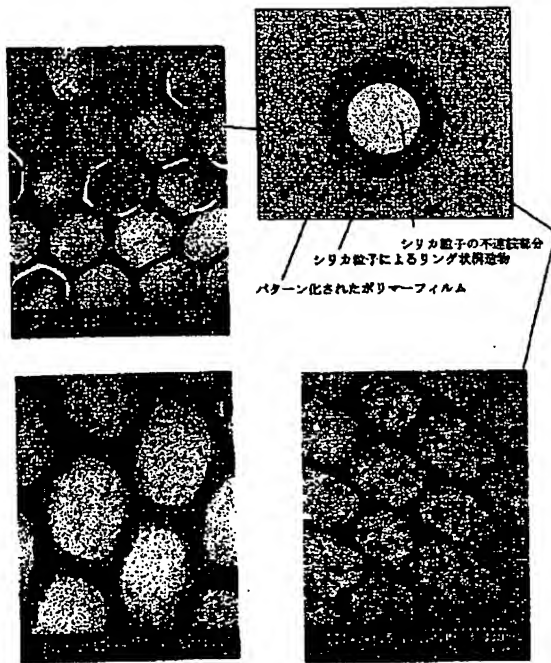


図5 CAP ポリマーによるヘニカムパターン化フィルム上に微粒子分散液を滴下、真空下にて蒸発した場合の、フィルム表面のSEM写真。

【図8】

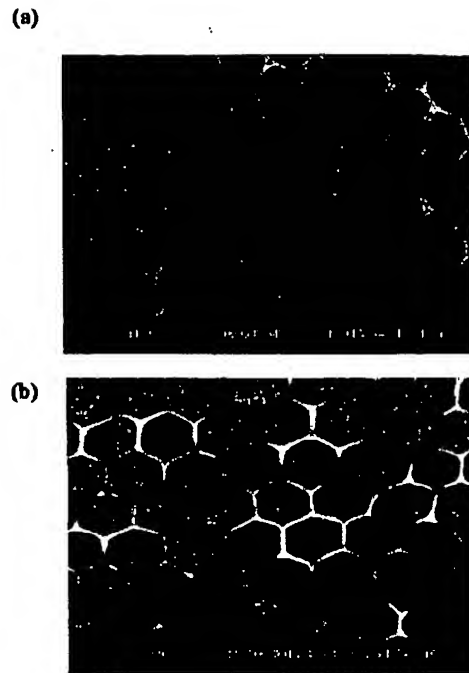


図8 Capポリマーによるヘニカムフィルムにシリカ微粒子 (粒径 100 nm, 0.41 % (w/v)) をディップコーティングしたフィルムのSEM像。微粒子分散液への浸漬時間は、(a) 150 秒 (b) 450 秒

【図7】

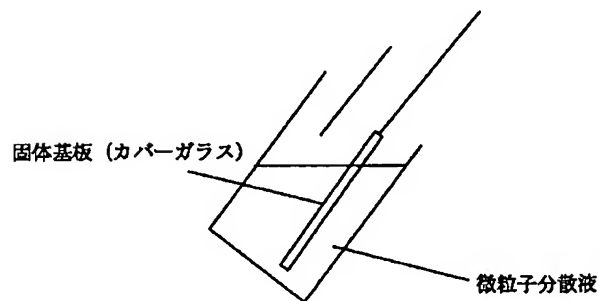


図7 ディップコーティングの模式図

【図9】

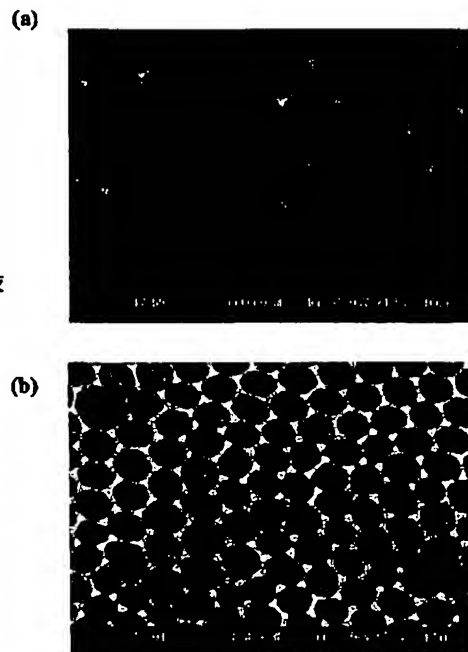


図9 Capポリマーによるヘニカムフィルムにシリカ微粒子 (粒径 100 nm) をディップコーティングしたフィルムのSEM像。微粒子分散液への浸漬時間は 450 秒。微粒子分散液の濃度は、(a) 0.41 % (w/v), (b) 0.041 % (w/v)

【図10】

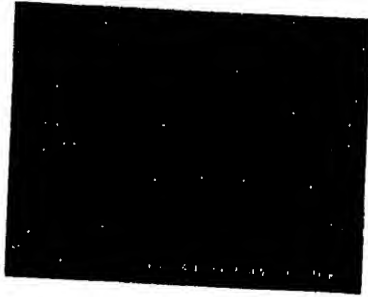


図10 Capポリマーによるハニカムフィルムにシリカ微粒子(粒径 100 nm, 0.41 % (w/v)) を超音波照射と同時にディップコーティングしたフィルムのSE M像。浸漬時間は、450 秒。

【図11】

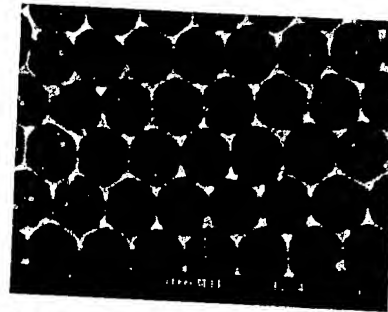


図11 Capポリマーによるハニカムフィルムにシリカ微粒子(粒径 450 nm, 0.41 % (w/v)) を超音波照射と同時にディップコーティングしたフィルムのSE M像。浸漬時間は、450 秒。

【図12】

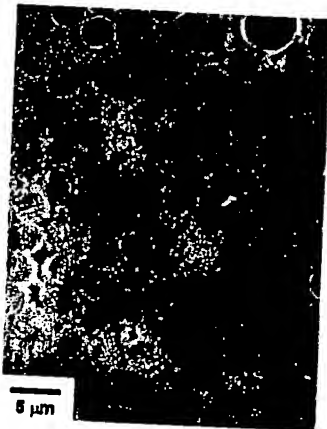


図12 Capポリマーによるハニカムフィルムの空孔部に配列しているポリスチレン微粒子の光学顕微鏡像。青で囲んだ領域：ヘキサゴナルパッキング、赤で囲んだ領域：スクエアパッキング

【図13】



図13 Capポリマーによるハニカムフィルムの空孔部に配列しているポリスチレン微粒子(粒径: 500 nm)の蛍光顕微鏡像。ポリスチレン微粒子は3種類使い、それぞれ青色・緑色・赤色に発光する有機蛍光色素が含まれている。(WU 脱色法、励起光フィルター: BP330-385 nm; 蛍光色素: BP460-490 nm (青), BP520-550 nm (緑), BP600-650 nm (赤))。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

H05B 33/10
33/14

識別記号

FI
H05B 33/10
33/14

特許庁(参考)

A
Z

BEST AVAILABLE COPY

// C08L 101:00

- (72)発明者 澤田石 哲郎
埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内
- (72)発明者 玉木 浩一
埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内
- (72)発明者 黒野 暢仁
埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内
- (72)発明者 小山 珠美
千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内

C08L 101:00

- (72)発明者 室伏 克巳
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社総合研究所内
- (72)発明者 白根 浩朗
千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内
- Fターム(参考) 3K007 AB18 DB03 FA00
4F074 AA32 AA33 AA66 AA68 AA87
AC17 AC20 AC21 AE06 AF01
AG06 AG20 CB34 CB42 CE04
CE37 CE93 DA47

THIS PAGE BLANK (USPTO)